

com to DE 2942 964 A1
which was previously filed
9/1/04

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—67399

⑤ Int. Cl.³
C 14 C 1/06

識別記号

庁内整理番号
7327—4F

③ 公開 昭和56年(1981)6月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 皮及び毛皮を軟化及び石灰漬けする方法

① 特 願 昭55—148250

② 出 願 昭55(1980)10月24日

優先権主張 ③ 1979年10月24日 ④ 西ドイツ

⑤ DE ⑥ P 2942964 9

⑦ 発 明 者 クント・ラツセン

ドイツ連邦共和国6840ラムベル

① 出 願 人

トハイム・アルブレヒト・デュ
ラー・シュトラッセ 8

バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・カール
ボツシューストラッセ 38

⑧ 代 理 人 弁理士 小林正雄

明 細 書

発明の名称

皮及び毛皮を軟化及び石灰漬けする方法

特許請求の範囲

乾燥され又は塩漬けされた皮又は毛皮を、温度、浴長及び使用薬品に関しては普通の条件下で普通の軟化浴又は石灰漬け浴を用いて処理するに際し、少なくとも1個のカルボキシル基を有するモノマーを20モル%以上重合含有するフイケンチャー法によるK値10～150の重合物の水溶性ナトリウム塩又はアンモニウム塩を、界面活性剤の代わりに皮の場合は塩又は軟化剤の重量に対し0.2～2重量%、毛皮の場合は浴1ℓにつき0.2～2g使用することを特徴とする、皮又は毛皮を軟化及び石灰漬けする方法。

発明の詳細な説明

本発明は、普通に用いられる界面活性剤の代わりに、カルボキシル基含有重合物の水溶性塩

を使用し、その他は普通の条件下で皮又は毛皮を軟化及び石灰漬けする方法に関する。これによつて軟化及び石灰漬けの際に及び以下の工程において発泡が避けられ、そして良好な皮革が得られる。

軟化は、本来のなめしその他すべての段階を含むいわゆる水作業工程の最初の操作工程である。軟化によつて、皮(牛皮)から付着している汚れ、血液及び場合によつては保存用物質(特に食塩)が除かれ、そして皮などは殺直後の膨潤状態に戻る。

したがつて軟化の本質は、毛及び毛皮を水で処理することにある。この処理ではなるべく軟かくすると共に、腐敗を防ぐため冷却されていなければならない。特に乾燥した皮及び毛皮の場合は、軟化に純粋な水を使用すると長時間を要する。腐敗による被害はほとんど避けられない。したがつて軟化を促進すると共に腐敗を防止するための努力がなされた。そのためには以前はアルカリが、近時は主として界面活性剤類(一部は殺菌作用を有する)が添加された。し

かし界面活性剤を添加すると通常は泡が生じ、これが軟化及び次の工程において、時にはなめし工程にまで支障となる。すなわち開放容器からあふれ出たり、特に加脂及び染色ならびになめしに際して均質化が妨げられたりする問題を生ずる。澄明装置内で石灰漬けかすが硬化することも活性剤の欠点の一つである。さらに活性剤は皮革から完全に洗浄除去することが困難で、活性剤含有皮革が水洗後に残留する。

皮革製造において軟化の次の処理工程は石灰漬けである。これは第一に毛の弛緩（毛のついたままの石灰漬け）又は化学的又は酸素的手段による^{歴状化}（Versulzung）に役立ち、そのほかある程度の表皮の開裂（これによつて皮がなめしのために準備される）にも役立つ。常用の石灰漬け用薬品は石灰及び硫化物である。新式の方法では無機硫化物の代わりにメルカプタンを用いて操作し、石灰も硫酸ソーダと組合わせた苛性ソーダ液によつて有利に代用できることが知られている。促進するため及び均一な石灰漬け効果を得るための補助剤として、先にあげた

- 3 -

石灰漬けの利点：

前記の界面活性剤使用による欠点がここでも避けられる。そのほか本発明の添加物により、石灰漬け作業がそれを使用しない場合よりも促進され、石灰量が50%まで減少されることによつて、廃水負荷がそれだけ減少し、石灰の溶解性が向上することにより石灰漬け効果が均一になるので、石灰が皮にそれが豊かに膨潤する前に浸透し、しわ形成がほとんど起こらず、しわは本質的に清浄であり、顔料、毛根、脂腺及び残留油脂がほとんど除去される。さらに精製が向上するので、皮がより光沢が強く染色される。他の利点は後のなめしにおいてクロム消費が改善されることである。

軟化の条件は普通である。すなわち浴長は塩重量に対し70～400%である（乾燥重量の場合はこの値が2倍になる）。化学薬品については、アルカリはpH値を7～11にする量であり、^{及び又は}界面活性剤の量は2%までであり、そして場合により用いられる殺菌剤の量はその効力及び希望の作用によつて定められる。温度は1

ような発泡の欠点を有する界面活性剤が用いられる。石灰漬け補助剤としてのしよ糖又は糖蜜の使用も、経済的利用からあまり重要でない。

本発明の課題は、従来の普通の界面活性剤による有利な作用（促進及び均質化）を保持したままその欠点（泡立ち）を除いた軟化及び石灰漬けのための経済的な方法を開発することであつた。

本発明はこの課題を解決したもので、カルボキシル基含有重合物の水溶性塩の使用量を、塩重量又は軟化剤重量に対し（乾燥重量では2倍）、皮の場合は0.2～2好ましくは0.3～1重量%、毛皮の場合は浴1gに対し0.2～2好ましくは0.5gとする。

軟化における利点：

界面活性剤の前記の欠点が避けられる。本発明の添加物によれば、軟化がそれを用いない場合よりも促進されるだけでなく、ポリカルボン酸の確実な油脂分散作用によつてより清浄である。そのほか皮がこれによつて次の石灰漬けのためにより良く準備される。

2～32℃好ましくは20～25℃であり、軟化時間は5～48時間である。

化学的石灰漬けの条件は普通である。すなわち浴長は、塩重量又は軟化剤重量（ほぼ相当する）に対し5～400%である。前記の普通の石灰漬け薬品が用いられる。石灰は過剰（塩重量の2～6%）に用いられ、^{すなわち常に飽和歴状化の程度により、}溶液が存在する以上に溶解される。希望の無機硫化物の量は塩重量に対し0.5～4%の大量であり、そしてメルカプタンの量は0.5～5%の範囲である。

石灰及び硫化物の代わりに苛性ソーダ液及び硫酸ソーダを使用することに関しては、ドイツ特許2714813号明細書が参照される。酵素使用の石灰漬けの場合は、酵素のほか界面活性剤及び場合により殺菌剤も用いられる。温度は約37℃にすべきで、浴長は塩重量に対し50～400%である。

カルボキシル基含有重合物又はその塩は、本発明によれば軟化又は石灰漬けの場合だけでなく、好ましくは軟化及び石灰漬けの両方に用い

- 5 -

- 6 -

られる。完全中和した塩（カルボキシル基1モルにつきNaOH又はNH₄OH 1モル、1%溶液のpHは8~9）のK値（ツエルローゼヘミー13巻1932年58~64頁及び71~74頁のフィジケンチャー法による）は、15%食塩水中20℃で、10~150好ましくは30~100である。

カルボキシル基含有重合物は、（メタ）アクリル酸又はマレイン酸（又はその無水物）の単独重合物又はこれと他のエチレン性不飽和化合物との共重合物であつて、ただしそのナトリウム塩又はアンモニウム塩が前記の使用濃度及び使用条件下で（塩漬けた皮及び毛皮の軟化では軟化浴中の高い塩濃度で、石灰漬けでは飽和石灰溶液で）可溶のものである。共重合物は、（メタ）アクリル酸又はマレイン酸無水物と共重合しうるカルボキシル基不含のエチレン性不飽和化合物を、80重量%好ましくは60重量%まで含有してよい。その例はアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、エチレン、イソブテン、ステロ

- 7 -

トリウム塩又はアンモニウム塩あるいはこれと適当なモノマーとの混合物を重合させることにより、あるいは前記酸の重合物をアンモニア又は好ましくは苛性ソーダ液で中和することにより、あるいは無水マレイン酸をモノマー例えばスチロール、エチレン、 α -オレフィン例えばイソブテン又はゼニルイソブチルエーテルと、好ましくは1:1のモル比で共重合させ、次いで無水物基を当量の苛性ソーダで加水分解することにより得られる。

下記実施例中の浴長及び%は、いずれも特に指示のない限り、塩重量又は軟化剤重量又は皮もしくは毛皮の乾燥重量に就する。

- 9 -

ール及びゼニルイソブチルエーテルである。この場合は中和された重合物の水溶性は、疎水性モノマーよりも親水性モノマーの量が多いことよることにより留意すべきである。特に好ましい重合物は、カルボキシル基不含のモノマーを0~50重量%含有するものである。これは数種のモノマーを含有してよく、その例はアクリル酸、アクリルニトリル及びアクリルアミドからの共重合物である。用いられる共重合物は既知のもので、これは（メタ）アクリル酸の重合により、あるいはこれと又は無水マレイン酸と適当なモノマーとの共重合により得られる。この重合物は中和（部分中和でよい）され又は少なくとも弱アルカリ性（完全中和）にされた範囲で、すなわちpH 7~9において、水溶性であることが重要である。

原則的には前記重合物のナトリウム塩及びアンモニウム塩のほか他の水溶性塩も用いられるが、工業上の目的からは経済的理由により不適当である。

この塩は、アクリル酸又はメタクリル酸のナ

- 8 -

実施例1 （され） 塩漬けた原皮の軟化：

28℃の水200%

K値40のポリアクリル酸Na 0.5%

焼成ソーダ0.3%

を用いて6時間処理する。同組成でただし本発明の添加物を使用しない場合に比して、軟化時間は約30%短縮される。

実施例2 （され） 空気乾燥した原皮の軟化：

28℃の水400%

アクリルニトリル60重量部及びアクリル酸40重量部からのK値80の共重合物のNa塩1%

焼成ソーダ0.5%

を用いて10時間浴中に放置する。

後軟化：

28℃の水300%

前記共重合物塩0.5%

焼成ソーダ0.2%

を用いて8時間処理する。同組成でただし本発

- 10 -

明の添加物を使用しない場合に比して、軟化は30～40%促進される。軟化された皮の水吸収は著しく大きく、軟化後の肉質除去が容易になる。

実施例 3

塩漬けされた原料毛皮の軟化：

28℃の水500%

アクリルニトリル35重量部及びアクリル酸65重量部からのK値125の共重合物のアンモニウム塩0.5g/l

を用いて、巻揚げ機中で毎時10分間走行させて8時間処理する。軟化は約30%促進され、軟化後の肉質除去は容易になる。肉質側及び淡色の毛皮の場合は毛の被膜も、本発明の添加物を使用しない場合に比して著しく明色になる。

実施例 4

空気乾燥された原料毛皮の軟化：

28℃の水1000%

K値40のポリアクリル酸のNa塩1g/l

を用いて、巻揚げ機中で毎時10分間移動させて15時間処理する。軟化は本発明の添加物を

- 11 -

使用しない場合に比して約50%促進される。軟化後の肉質除去は著しく容易になり、水分吸収も改善される。この場合も肉質側及び場合により毛の被膜も著しく明色になる。

実施例 5

塩漬けされた原皮の石灰漬け：

28℃の水150%

K値40のポリアクリル酸のアンモニウム塩0.3%

水硫化ソーダ(NaHS)0.5%

硫化ソーダ(60%)2%

消石灰2.5%

を用いて18時間処理する。石灰漬け用剤は脱毛皮に急速に浸透する。処理剤は皮膚の断面に均一に分布し、これによつて脱毛皮がよりなめらかになり(引つばりが少ない)、落ちくず(毛の顔料)が容易に除去されるので脱毛皮の色がより淡色になり、脱肉機による機械的操作が容易化され、また改善された石灰溶解性により水洗後に石灰の痕跡がわずか残るにすぎない。

- 12 -

実施例 6

乾燥されたやぎ毛皮の石灰漬け：

28℃の水100%

メタロール及び無水マレイン酸からのモル比

1:1でK値40の共重合物のNa塩0.5%

硫化ソーダ(60%)3%

消石灰3%

を用いて18時間処理する。

後石灰漬け：

28℃の水200%

消石灰2%

前記共重合物塩0.2%

を用いて12時間処理する。石灰漬けの効果が促進され、脱毛皮はよりなめらかで、かつより清浄であり、色も淡色で、皮の機械的処理(肉質除去、しわのばし)が容易化され、硬水で洗浄する際に石灰の痕跡が避けられる。

出願人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小林 正 雄